

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
16. Juni 2005 (16.06.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/054323 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08G 18/38,
18/48, C08F 4/04, C08G 18/75, C08F 2/22, C08G 18/08

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/013812

(22) Internationales Anmeldedatum:
4. Dezember 2004 (04.12.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 57 533.2 8. Dezember 2003 (08.12.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Aus-
nahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT
[DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE). MAX-PLANCK-
GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER WIS-
SENSCHAFTEN E.V. [DE/DE]; Hofgartenstr. 8, 80539
München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LICHT, Ulrike
[DE/DE]; Plauener Weg 26, 68309 Mannheim (DE).
ANTONIETTI, Markus [DE/DE]; Am Luchgraben
12, 14558 Bergholz-Rehbrücke (DE). LANDFESTER,
Katharina [DE/DE]; Selbertstr. 37, 89075 Ulm (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING MINIEMULSION BLOCK POLYMERS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON BLOCKCOPOLYMERISATEN IN MINIEMULSION

(57) Abstract: The invention relates to an aqueous suspension of a block polymer consisting of a polyaddition or polycondensation polymer (polymer I) and a polymer obtainable by radical polymerisation (polymer II). The inventive aqueous suspension is characterised in that the miniemulsion polymer I is obtainable by the reaction of the initial components thereof, one of the initial components of said polymer I is embodied in the form of a radical polymerisation initiator and the polymer II is produced in the presence of said initiator.

(57) Zusammenfassung: Wässrige Dispersion eines Blockcopolymeren aus einem Polyaddukt oder Polykondensat (kurz Polymer I) einerseits und einem durch radikalische Polymerisation erhältlichen Polymeren (kurz Polymer II) andererseits, dadurch gekennzeichnet, dass Polymer I durch Umsetzung seiner Ausgangsverbindungen in Miniemulsion erhältlich ist, -eine der Ausgangsverbindungen von Polymer I ein Initiator für die radikalische Polymerisation ist und die Herstellung des Polymeren II in Gegenwart dieses Initiators erfolgt.

WO 2005/054323 A1

Verfahren zur Herstellung von Blockcopolymerisaten in Miniemulsion

Beschreibung

5 Die Erfindung betrifft eine wässrige Dispersion eines Blockcopolymeren aus einem Polyaddukt oder Polykondensat (kurz Polymer I) einerseits und einem durch radikalische Polymerisation erhältlichen Polymeren (kurz Polymer II) andererseits, dadurch gekennzeichnet, dass

10 - Polymer I durch Umsetzung seiner Ausgangsverbindungen in Miniemulsion erhältlich ist,
- eine der Ausgangsverbindungen von Polymer I ein Initiator für die radikalische Polymerisation ist und
- die Herstellung des Polymeren II in Gegenwart dieses Initiators erfolgt.

15 Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der Blockcopolymerisate und die Verwendung der Blockcopolymerisate.

20 Polyurethane werden üblicherweise durch Umsetzung ihrer Ausgangsverbindungen (Isocyanate und mit Isocyanaten reaktive Verbindungen) in einem organischen Lösemittel hergestellt. Durch Dispergierung des erhaltenen Polyurthans in Wasser erhält man eine sogenannte Sekundärdispersion.

25 Polyurethandispersionen können auch direkt durch Umsetzung der Ausgangsverbindungen in wässriger Phase erhalten werden (Primärdispersionen).

Dies ist möglich durch das in WO 02/064657 beschriebene Verfahren der Polymerisation in Miniemulsion.

30 Bei diesem Verfahren werden die Ausgangsverbindungen in Wasser in Gegenwart geringer Mengen einer hydrophoben Verbindung mit einer Wasserlöslichkeit kleiner 10^7 g/l Wasser (bei 21°C) emulgiert.

Die Größe der Tröpfchen wird durch bekannte Verfahren auf 50 bis 500 nm eingestellt.

35 Durch die Gegenwart der hydrophoben Substanz tritt der Effekt der Ostwaldreifung (Anwachsen der Tröpfchen bis zur Phasentrennung) nicht auf.

40 In den Tröpfchen können vielmehr die Ausgangsverbindungen bei mehr oder weniger gleich bleibender Tröpfchengröße zu Polyurethanen umgesetzt werden. Auf diese Weise werden Polyurethan-primärdispersionen erhalten.

In entsprechender Weise können auch Mischpolymerisate aus Polyurethan und einem durch radikalische Polymerisation erhältlichen Polymer in Miniemulsion hergestellt

2

werden. Nach DE-A-10241294 (PF 53898) werden dazu zum Gemisch der Ausgangsverbindungen des Polyurethans und der radikalisch polymerisierbaren Monomere übliche Initiatoren für die radikalische Polymerisation zugesetzt.

5 Gewünscht sind definierte Blockcopolymerivate mit hohem Molekulargewicht, damit eine gute Filmbildung und gute anwendungstechnische Eigenschaften erreicht werden. Gewünscht ist insbesondere eine hohe Transparenz der gebildeten Filme und ein Eigenschaftsniveau der mechanischen Eigenschaften, z.B. der Zugfestigkeit und Elastizität der Filme, welche den Eigenschaften des reinen Polyurethans möglichst entsprechen.

10

Die Verwendung von Azoinitiatoren, welche an Polyurethan gebunden sind zur Herstellung von Blockcopolymerisaten ist z.B. in EP-A-522675 oder DE-A-4123223 beschrieben.

15 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war demgegenüber, eine wässrige Dispersion von Copolymerisaten mit den vorstehend genannten Eigenschaften. Aufgabe war auch ein einfaches Verfahren zu ihrer Herstellung.

20 Demgemäß wurde die eingangs definierte wässrige Dispersion gefunden.

Bei den Dispersionen der vorliegenden Anmeldung handelt es sich um Primärdispersionen, die durch Umsetzung der Ausgangsverbindungen des Blockcopolymerisats in wässriger Phase in Miniemulsion erhältlich sind, wie in der DE-A-10241294 beschrieben ist.

Die Ausgangsverbindungen werden dazu in Wasser mit Hilfe von oberflächenaktiven Verbindungen, z.B. Emulgatoren oder Schutzkolloide, emulgiert.

30 Wesentlich ist die Mitverwendung von hydrophoben Verbindungen als Costabilisatoren.

Diese Costabilisatoren haben eine Wasserlöslichkeit von vorzugsweise kleiner 10^{-5} , besonders bevorzugt kleiner 10^{-6} , ganz besonders bevorzugt kleiner 10^{-7} g/Liter Wasser bei 21°C, 1 bar.

35 Die Menge der Costabilisatoren kann z.B. 0,1 bis 10 Gew.-Teile, insbesondere 1 bis 3 Gew.-Teile auf 100 Gew.-Teile Ausgangsverbindungen betragen.

40 Als Costabilisatoren in Betracht kommen z.B. Kohlenwasserstoffe wie Hexadecan, halogenierte Kohlenwasserstoffe, Silane, Siloxane, hydrophobe Öle (Olivenöl) oder auch

Ausgangsverbindungen für das Polyurethan, soweit sie die notwendige Hydrophobie haben.

Die Teilchengröße der emulgierten Tröpfchen der Ausgangsverbindungen beträgt vorzugsweise 50 bis 500 nm.

Die Teilchengröße kann durch bekannte Methoden wie Homogenisierung in Hochdruckhomogenisatoren oder Anwendung von Ultraschall eingestellt werden.

10 Die erhaltene Dispersion hat wie die Emulsion der Ausgangsverbindungen eine Tröpfchengröße von vorzugsweise 50 bis 500 nm, besonders bevorzugt 100 bis 300 nm.

15 Das in der wässrigen Phase dispergierte Blockcopolymerisat besteht aus einem Polyaddukt oder Polykondensat, kurz Polymer I, und einem durch radikalische Polymerisation erhältlichen Polymer (kurz Polymer II).

Bei dem Polyaddukt oder Polykondensat kann es sich z.B. um einen Polyester, Polyurethan, Polyharnstoff, Polyamid, Polyamidsäure oder Epoxydharz handeln.

20 Vorzugsweise handelt es sich um ein Polyurethan.

Das Polyurethan ist vorzugsweise aufgebaut aus:

a) Polyisocyanaten

25

b) Polyolen, von denen

b₁) 10 bis 100 mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Polyole (b), ein Molekulargewicht von 500 bis 5000 g/mol aufweisen,

30

b₂) 0 bis 90 mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Polyole (b), ein Molekulargewicht von 60 bis 500 g/mol aufweisen,

35

c) von den Monomeren (a) und (b) verschiedene Monomere mit wenigstens einer Isocyanatgruppe oder wenigstens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe, die darüber hinaus wenigstens eine hydrophile Gruppe oder eine potentiell hydrophile Gruppe tragen,

40

d) gegebenenfalls weiteren von den Monomeren (a) bis (c) verschiedenen Verbindungen mit mindestens 2 gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppen, von denen

4

mindestens eine Gruppe eine primäre oder sekundäre Aminogruppe oder eine Mercaptogruppe ist,

5 e) gegebenenfalls von den Monomeren (a) bis (d) verschiedenen einwertigen Verbindungen mit einer reaktiven Gruppe, bei der es sich um eine alkoholische Hydroxylgruppe, eine primäre oder sekundäre Aminogruppe oder eine Isocyanatgruppe handelt.

10 Insbesondere zu nennen sind als Monomere (a) Diisocyanate $X(NCO)_2$, wobei X für einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 15 Kohlenstoffatomen, einen cycloaliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 15 Kohlenstoffatomen oder einen araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen steht. Beispiele derartiger Diisocyanate sind Tetramethylendiisocyanat, Hexamethylen-diisocyanat, Dodecamethylendiisocyanat, 1,4-Diisocyanatocyclohexan, 1-Isocyanato-15 3,5,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (IPDI), 2,2-Bis-(4-isocyanatocyclohexyl)-propan, Trimethylhexandiisocyanat, 1,4-Diisocyanatobenzol, 2,4-Diisocyanatotoluol, 2,6-Diisocyanatotoluol, 4,4'-Diisocyanato-diphenylmethan, 2,4'-Diisocyanato-diphenylmethan, p-Xylylen-diisocyanat, Tetramethylxylylen-diisocyanat (TMXDI), die Isomeren des Bis-(4-isocyanatocyclohexyl)methans (HMDI) wie das trans/trans-, das 20 cis/cis- und das cis/trans-Isomere sowie aus diesen Verbindungen bestehende Gemische.

Derartige Diisocyanate sind im Handel erhältlich.

25 Als Gemische dieser Isocyanate sind besonders die Mischungen der jeweiligen Strukturisomeren von Diisocyanatotoluol und Diisocyanato-diphenylmethan von Bedeutung, insbesondere ist die Mischung aus 80 mol-% 2,4-Diisocyanatotoluol und 20 mol-% 2,6-Diisocyanatotoluol geeignet. Weiterhin sind die Mischungen von aromatischen Isocyanaten wie 2,4-Diisocyanatotoluol und/oder 2,6-Diisocyanatotoluol mit aliphatischen 30 oder cycloaliphatischen Isocyanaten wie Hexamethylendiisocyanat oder IPDI besonders vorteilhaft, wobei das bevorzugte Mischungsverhältnis der aliphatischen zu aromatischen Isocyanate 4 : 1 bis 1 : 4 beträgt.

Auch Polyisocyanate mit mehr als 2 Isocyanatgruppen können mitverwendet werden.
35 In Betracht kommen z.B. Isocyanate und Biurete z.B. des Hexamethylendiisocyanats.

Zum Aufbau der Polyurethane kann man als Verbindungen außer den vorgenannten auch Isocyanate einsetzen, die neben den freien Isocyanatgruppen weitere verkappte Isocyanatgruppen, z.B. Uretdiongruppen tragen.

5

Im Hinblick auf gute Filmbildung und Elastizität kommen als Polyole (b) vornehmlich höhermolekulare Polyole (b1) in Betracht, die ein Molekulargewicht von etwa 500 bis 5000, vorzugsweise von etwa 1000 bis 3000 g/mol haben. Es handelt sich hierbei um das zahlenmittlere Molgewicht Mn. Mn ergibt sich durch Bestimmung der Anzahl der 5 Endgruppen (OH-Zahl).

Bei den Polyolen (b1) kann es sich um Polyesterpolyole handeln, die z.B. aus Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 19, S. 62 bis 65 bekannt sind. Bevorzugt werden Polyesterpolyole eingesetzt, die durch Umsetzung von 10 zweiwertigen Alkoholen mit zweiwertigen Carbonsäuren erhalten werden. Anstelle der freien Polycarbonsäuren können auch die entsprechenden Polycarbonsäureanhydride oder entsprechende Polycarbonsäureester von niederen Alkoholen oder deren Gemische zur Herstellung der Polyesterpolyole verwendet werden. Die Polycarbonsäuren können aliphatisch, cycloaliphatisch, araliphatisch, aromatisch oder heterocyclisch sein 15 und gegebenenfalls, z.B. durch Halogenatome, substituiert und/oder ungesättigt sein. Als Beispiele hierfür seien genannt: Korksäure, Azelainsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Tetrachlorphthalsäureanhydrid, Endomethylentetrahydrophthalsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, dimere 20 Fettsäuren. Bevorzugt sind Dicarbonsäuren der allgemeinen Formel HOOC- $(\text{CH}_2)_y$ -COOH, wobei y eine Zahl von 1 bis 20, bevorzugt eine gerade Zahl von 2 bis 20 ist, z.B. Bernsteinsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure und Dodecandicarbonsäure.

Als mehrwertige Alkohole kommen z.B. Ethylenglykol, Propan-1,2-diol, Propan-1,3-diol, Butan-1,3-diol, Buten-1,4-diol, Butin-1,4-diol, Pentan-1,5-diol, Neopentylglykol, Bis-(hydroxymethyl)-cyclohexane wie 1,4-Bis-(hydroxymethyl)cyclohexan, 2-Methylpropan-1,3-diol, Methylpentandiole, ferner Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Polyethylenglykol, Dipropylenglykol, Polypropylenglykol, Dibutylenglykol und Polybutylenglykole in Betracht. Bevorzugt sind Alkohole der allgemeinen Formel HO- $(\text{CH}_2)_x$ -OH, wobei x eine Zahl von 1 bis 20, bevorzugt eine gerade Zahl von 2 bis 20 ist. Beispiele hierfür sind Ethylenglycol, Butan-1,4-diol, Hexan-1,6-diol, Octan-1,8-diol und Dodecan-1,12-diol. Weiterhin bevorzugt ist Neopentylglykol.

Ferner kommen gegebenenfalls auch Polycarbonat-Diole, wie sie z.B. durch Umsetzung von Phosgen mit einem Überschuss von den als Aufbaukomponenten für die Polyesterpolyole genannten niedermolekularen Alkohole erhalten werden können, in Betracht.

Gegebenenfalls können auch Polyesterpolyole auf Lacton-Basis mitverwendet werden, 40 wobei es sich um Homo- oder Mischpolymerisate von Lactonen, bevorzugt um endständige Hydroxylgruppen aufweisende Anlagerungsprodukte von Lactonen an geeig-

6

nete difunktionelle Startermoleküle handelt. Als Lactone kommen bevorzugt solche in Betracht, die sich von Verbindungen der allgemeinen Formel $\text{HO}-(\text{CH}_2)_z\text{-COOH}$ ableiten, wobei z eine Zahl von 1 bis 20 ist und ein H-Atom einer Methyleneneinheit auch durch einen C_1 - bis C_4 -Alkylrest substituiert sein kann. Beispiele sind ϵ -Caprolacton, β -

5 Propiolacton, γ -Butyrolacton und/oder Methyl- ϵ -caprolacton sowie deren Gemische. Geeignete Starterkomponenten sind z.B. die vorstehend als Aufbaukomponente für die Polyesterpolyole genannten niedermolekularen zweiwertigen Alkohole. Die entsprechenden Polymerisate des ϵ -Caprolactons sind besonders bevorzugt. Auch niedere Polyesterdiole oder Polyetherdiole können als Starter zur Herstellung der Lacton-

10 Polymerisate eingesetzt sein. Anstelle der Polymerisate von Lactonen können auch die entsprechenden, chemisch äquivalenten Polykondensate der den Lactonen entsprechenden Hydroxycarbonsäuren, eingesetzt werden.

Polyetherpolyole sind insbesondere durch Polymerisation von Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Tetrahydrofuran, Styroloxid oder Epichlorhydrin mit sich selbst, z.B. in Gegenwart von BF_3 oder durch Anlagerung dieser Verbindungen gegebenenfalls im Germisch oder nacheinander, an Startkomponenten mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen, wie Alkohole oder Amine, z.B. Wasser, Ethylenglykol, Propan-1,2-diol, Propan-1,3-diol, 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)-propan oder Anilin erhältlich. Besonders bevorzugt sind Polypropylenoxid, Polytetrahydrofuran eines Molekulargewichts von 240 bis 5000, und vor allem 500 bis 4500.

Unter b₁) fallen nur Polyetherpolyole, die zu weniger als 20 Gew.-% aus Ethylenoxid bestehen. Polyetherdiole mit mindestens 20 Gew.-% sind hydrophile Polyetherdiole, 25 welche zu Monomeren c) zählen.

Gegebenenfalls können auch Polyhydroxyolefine mitverwendet werden, bevorzugt solche mit 2 endständigen Hydroxylgruppen, z.B. α -, ω -Dihydroxypolybutadien, α -, ω -Dihydroxymethacrylester oder α -, ω -Dihydroxypolyacrylester als Monomere (c1). 30 Solche Verbindungen sind beispielsweise aus der EP-A 0622378 bekannt. Weitere geeignete Polyole sind Polyacetale, Polysiloxane und Alkydharze.

Die Härte und der Elastizitätsmodul der Polyurethane lassen sich erhöhen, wenn als Diole (b) neben den Diolen (b1) noch niedermolekulare Diole (b2) mit einem Molekulargewicht von etwa 60 bis 500, vorzugsweise von 62 bis 200 g/mol, eingesetzt werden.

Als Monomere (b2) werden vor allem die Aufbaukomponenten der für die Herstellung von Polyesterpolyolen genannten kurzkettigen Alkandiolen eingesetzt, wobei die unverzweigten Diole mit 2 bis 12 C-Atomen und einer gradzahligen Anzahl von C-Atomen sowie Pentan-1,5-diol und Neopentylglykol bevorzugt werden.

Als Polyole b_2 kommen z.B. Ethylenglykol, Propan-1,2-diol, Propan-1,3-diol, Butan-1,3-diol, Buten-1,4-diol, Butin-1,4-diol, Pentan-1,5-diol, Neopentylglykol, Bis-(hydroxymethyl)-cyclohexane wie 1,4-Bis-(hydroxymethyl)cyclohexan, 2-Methyl-5-propan-1,3-diol, Methylpentandiole, ferner Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Polyethylenglykol, Dipropylenglykol, Polypropylenglykol, Dibutylenglykol und Polybutylenglykole in Betracht. Bevorzugt sind Alkohole der allgemeinen Formel $\text{HO}-(\text{CH}_2)_x-\text{OH}$, wobei x eine Zahl von 1 bis 20, bevorzugt eine gerade Zahl von 2 bis 20 ist. Beispiele hierfür sind Ethylenglycol, Butan-1,4-diol, Hexan-1,6-diol, Octan-1,8-diol und 10 Dodecan-1,12-diol. Weiterhin bevorzugt ist Neopentylglykol.

Bevorzugt beträgt der Anteil der Polyole (b_1), bezogen auf die Gesamtmenge der Diole (b) 10 bis 100 mol-% und der Anteil der Monomere (b_2), bezogen auf die Gesamtmenge der Diole (b) 0 bis 90 mol-%. Besonders bevorzugt beträgt das Verhältnis der Diole (b1) zu den Monomeren (b2) 0,1 : 1 bis 5:1, besonders bevorzugt 0,2 : 1 bis 2 : 1.

Um die Wasserdispergierbarkeit der Polyurethane zu verbessern, können die Polyurethane von den Komponenten (a), (b) und (d) verschiedene Monomere (c), die wenigstens eine Isocyanatgruppe oder wenigstens eine gegenüber Isocyanatgruppen 20 reaktive Gruppe und darüber hinaus wenigstens eine hydrophile Gruppe oder eine Gruppe, die sich in eine hydrophile Gruppe überführen lässt, tragen, als Aufbaukomponente enthalten.

Derartige hydrophile Monomere können zwar mitverwendet werden, sind aber für eine stabile Miniemulsion nicht erforderlich. Vorzugsweise ist der Gehalt an ionischen Gruppen kleiner 100 mmol pro 1000 g Polyurethan, besonders bevorzugt enthält das Polyurethan keine Monomeren c).

Die Monomere (d), die von den Monomeren (a) bis (c) verschieden sind und welche gegebenenfalls auch Bestandteile des Polyurethans sind, dienen im allgemeinen der Vernetzung oder der Kettenverlängerung.

Alkohole mit einer höheren Wertigkeit als 2, die zur Einstellung eines gewissen Verzweigungs- oder Vernetzungsgrades dienen können, sind z.B. Trimethylolpropan, 35 Glycerin oder Zucker.

Ferner kommen Monoalkohole in Betracht, die neben der Hydroxyl-Gruppe eine weitere gegenüber Isocyanaten reaktive Gruppe tragen wie Monoalkohole mit einer oder mehreren primären und/oder sekundären Aminogruppen, z.B. Monoethanolamin.

Polyamine mit 2 oder mehr primären und/oder sekundären Aminogruppen werden vor allem dann eingesetzt, wenn die Kettenverlängerung bzw. Vernetzung in Gegenwart von Wasser stattfinden soll, da Amine in der Regel schneller als Alkohole oder Wasser mit Isocyanaten reagieren. Das ist häufig dann erforderlich, wenn wässrige Dispersio-

5 nen von vernetzten Polyurethanen oder Polyurethanen mit hohem Molgewicht gewünscht werden.

Hierzu geeignete Amine sind im allgemeinen polyfunktionelle Amine des Molgewichtsbereiches von 32 bis 500 g/mol, vorzugsweise von 60 bis 300 g/mol, welche mindestens zwei Aminogruppen, ausgewählt aus der Gruppe der primären und sekundären Aminogruppen, enthalten. Beispiele hierfür sind Diamine wie Diaminoethan, Diaminopropane, Diaminobutane, Diaminohexane, Piperazin, 2,5-Dimethylpiperazin, Amino-3-aminomethyl-3,5,5-trimethyl-cyclohexan (Isophorondiamin, IPDA), 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, 1,4-Diaminocyclohexan, Aminoethylmethanolamin, Hydrazin, Hydrazinhydrat oder Triamine wie Diethylentriamin oder 1,8-Diamino-4-aminomethyloctan.

Die Amine können auch in blockierter Form, z.B. in Form der entsprechenden Ketimine (siehe z.B. CA-A 1 129 128), Ketazine (vgl. z.B. die US-A 4 269 748) oder Aminsalze (s. US-A 4 292 226) eingesetzt werden. Auch Oxazolidine, wie sie beispielsweise in der US-A 4 192 937 verwendet werden, stellen verkappte Polyamine dar, die für die Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethane zur Kettenverlängerung der Prepolymeren eingesetzt werden können.

25 Monomere (e), die gegebenenfalls mitverwendet werden, sind Monoisocyanate, Mono-alkohole und monoprimary und -sekundäre Amine. Im allgemeinen beträgt ihr Anteil maximal 10 mol-%, bezogen auf die gesamte Molmenge der Monomere. Diese monofunktionellen Verbindungen tragen üblicherweise weitere funktionelle Gruppen wie olefinische Gruppen oder Carbonylgruppen und dienen zur Einführung von funktionellen Gruppen in das Polyurethan, die die Dispergierung bzw. die Vernetzung oder weitere polymeranaloge Umsetzung des Polyurethans ermöglichen. In Betracht kommen hierfür Monomere wie Isopropenyl-a,a-dimethylbenzylisocyanat (TMI) und Ester von Acryl- oder Methacrylsäure wie Hydroxyethylacrylat oder Hydroxyethylmethacrylat.

30 Überzüge mit einem besonders guten Eigenschaftsprofil erhält man vor allem dann, wenn als Monomere (a) im wesentlichen nur aliphatische Diisocyanate, cycloaliphatische Diisocyanate oder araliphatische Diisocyanate eingesetzt werden.

35

Normalerweise werden die Komponenten (a) bis (e) sowie ihre jeweiligen Molmengen so gewählt, dass das Verhältnis A : B mit

A der Molmenge an Isocyanatgruppen und
 B der Summe aus der Molmenge der Hydroxylgruppen und der Molmenge der funktionellen Gruppen, die mit Isocyanaten in einer Additionsreaktion reagieren können

0,5 : 1 bis 2 : 1, bevorzugt 0,8 : 1 bis 1,5, besonders bevorzugt 0,9 : 1 bis 1,2 : 1 beträgt. Ganz besonders bevorzugt liegt das Verhältnis A : B möglichst nahe an 1 : 1.

10 Die eingesetzten Monomere (a) bis (e) tragen im Mittel üblicherweise 1,5 bis 3, bevorzugt 1,9 bis 2,1, besonders bevorzugt 2,0 Isocyanatgruppen bzw. funktionelle Gruppen, die mit Isocyanaten in einer Additionsreaktion reagieren können.

15 Erfindungsgemäß handelt es sich bei einer der Ausgangsverbindungen von Polymer I um einen Initiator für die radikalische Polymerisation. Dieser Initiator wird daher durch die Umsetzung der Ausgangsverbindungen an Polymer I gebunden.

20 Der Initiator enthält demgemäß mindestens eine, vorzugsweise eine oder zwei, besonders bevorzugt zwei reaktive Gruppen, welche ihn zur Anbindung an Polymer I befähigen. Im Falle eines Polyurethans als Polymer I kann es sich bei den reaktiven Gruppen um Isocyanatgruppen oder mit Isocyanat reaktive Gruppen, z.B. Hydroxylgruppen, Aminogruppen oder Carboxylatgruppen handeln. Vorzugsweise handelt es sich um Isocyanatgruppen oder Hydroxylgruppen.

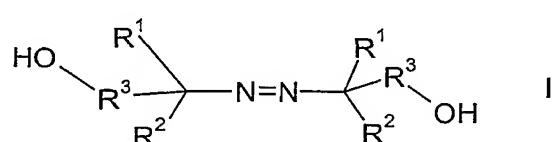
25 Der Initiator enthält mindestens eine Gruppe, welche radikalische Polymerisationen initiiieren kann, z.B. eine Azo- oder Peroxogruppe.

30 Vorzugsweise enthält der Initiator eine initiiierende Gruppe, insbesondere eine Azogruppe. Geeignete Initiatoren sind z.B. aus EP-A-522675 und DE-A-4123223 bekannt.

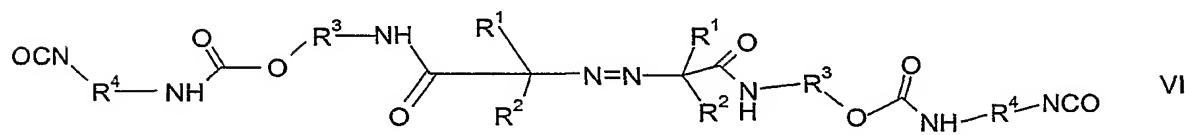
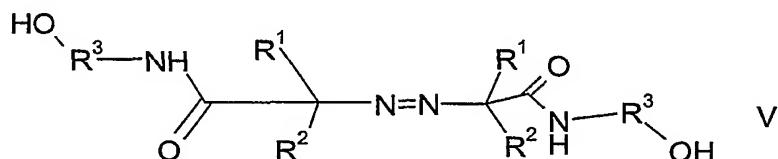
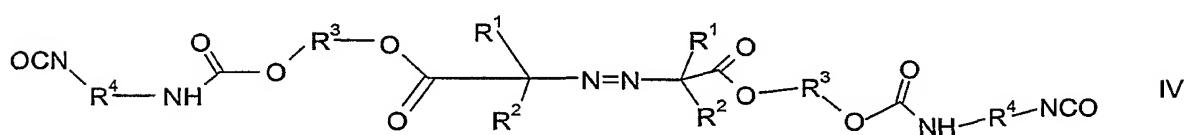
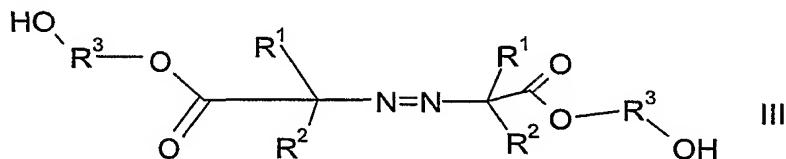
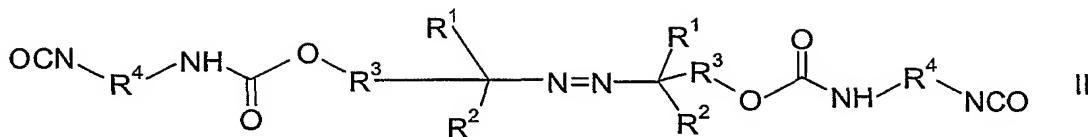
Geeignete Initiatoren haben ein Molekulargewicht zwischen 58 und 5000 g/Mol.

35 Insbesondere beträgt das Molekulargewicht 100 bis 1000 g/Mol.

Insbesondere geeignet sind folgende Initiatoren der Formel I bis IV



10



In diesen Formeln haben die Variablen folgende Bedeutung:

15 R¹: H-Atom oder C₁-C₄-Alkylgruppe, vorzugsweise H-Atom oder Methylgruppe

R²: CN-Gruppe oder C₁-C₄-Alkylgruppe

20 R³, R⁴: unabhängig voneinander zweiwertige organische Gruppe mit bis zu 30 C-Atomen, vorzugsweise mit 2 bis 20 C-Atomen. In Formel I und II kann R³ auch eine Einfachbindung sein, d.h. R³ entfällt hier.

Bei dem Initiator kann es sich um ein Polyisocyanat (a), ein Polyol (b) oder sonstige Monomere (c) bis (e) handeln, je nach Art der reaktiven Gruppe und ihrer Anzahl.

11

Der Anteil der Initiatoren in Polymer I richtet sich letztlich nach der gewünschten Menge des Polymeren II im Blockcopolymerisat, da der Initiator die Herstellung des Polymeren II initiieren soll.

5 Vorzugsweise beträgt der Gehalt des Initiators in Polymer I 0,1 bis 100 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-Teile, ganz besonders bevorzugt 0,3 bis 3 Gew.-Teile auf 100 Gew.-Teile Polymer II.

10 Polymer II ist durch radikalische Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Verbindungen (Monomere) erhältlich.

Das Polymer besteht zu mindestens 60 Gew.-%, bevorzugt zu mindestens 80 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mindestens 90 Gew.-% aus sogenannten Hauptmonomeren.

15 Die Hauptmonomeren sind ausgewählt aus C₁-C₂₀-Alkyl(meth)acrylaten, Vinylestern von bis zu 20 C-Atome enthaltenden Carbonsäuren, Vinylaromaten mit bis zu 20 C-Atomen, ethylenisch ungesättigten Nitrilen, Vinylhalogeniden, Vinyletheren von 1 bis 10 C-Atome enthaltenden Alkoholen, aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit 2 bis 8 C-Atomen und ein oder zwei Doppelbindungen oder Mischungen dieser Monomeren.

20 Zu nennen sind z.B. (Meth)acrylsäurealkylester mit einem C₁-C₁₀-Alkylrest, wie Methylmethacrylat, Methylacrylat, n-Butylacrylat, Ethylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat.

25 Insbesondere sind auch Mischungen der (Meth)acrylsäurealkylester geeignet.

Vinylester von Carbonsäuren mit 1 bis 20 C-Atomen sind z.B. Vinylaurat, -stearat, Vinylpropionat, Versaticsäurevinylester und Vinylacetat.

30 Als vinylaromatische Verbindungen kommen Vinyltoluol, a- und p-Methylstyrol, a-Butylstyrol, 4-n-Butylstyrol, 4-n-Decylstyrol und vorzugsweise Styrol in Betracht. Beispiele für Nitrile sind Acrylnitril und Methacrylnitril.

35 Die Vinylhalogenide sind mit Chlor, Fluor oder Brom substituierte ethylenisch ungesättigte Verbindungen, bevorzugt Vinylchlorid und Vinylidenchlorid.

Als Vinylether zu nennen sind z.B. Vinylmethylether oder Vinylisobutylether. Bevorzugt wird Vinylether von 1 bis 4 C-Atome enthaltenden Alkoholen.

40 Als Kohlenwasserstoffe mit 4 bis 8 C-Atomen und zwei olefinischen Doppelbindungen seien Butadien, Isopren und Chloropren genannt.

12

Als Hauptmonomere bevorzugt sind die C₁- bis C₁₀-Alkylacrylate und -methacrylate, insbesondere C₁- bis C₈-Alkylacrylate und -methacrylate und Vinylaromaten, insbesondere Styrol und deren Mischungen.

5 Ganz besonders bevorzugt sind Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat, n-Hexylacrylat, Octylacrylat und 2-Etylhexylacrylat, Styrol sowie Mischungen dieser Monomere.

Neben den Hauptmonomeren kann das Polymer weitere Monomere enthalten, z.B.
10 Monomere mit Carbonsäure, Sulfonsäure oder Phosphonsäuregruppen. Bevorzugt sind Carbonsäuregruppen. Genannt seien z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure oder Fumarsäure.

Weitere Monomere sind z.B. auch Hydroxylgruppen enthaltende Monomere, insbesondere C₁-C₁₀-Hydroxyalkyl(meth)acrylate, (Meth)acrylamid.

Als weitere Monomere seien darüberhinaus Phenoxyethylglykolmono- (meth-)acrylat, Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat, Amino- (meth-)acrylate wie 2-Aminoethyl-(meth)acrylat genannt.

20 Als weitere Monomere seien auch vernetzende Monomere genannt.

Insbesondere ist das Polymer zu mindestens 60 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mindestens 80 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt zu mindestens 95 Gew.-% aus
25 C₁ bis C₂₀ Alkyl(meth)acrylaten aufgebaut.

Der Anteil von Polymer I am Blockcopolymerisat beträgt vorzugsweise 5 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt 20 bis 80 Gew.-%. Der Anteil des Polymeren II beträgt entsprechend 5 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt 20 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das
30 Blockcopolymerisat (entspricht Gewichtssumme von Polymer I und II).

Ganz besonders bevorzugt beträgt der Anteil von Polymer I und II jeweils 40 bis 60 Gew.-%.

35 Die Herstellung der Dispersion des Blockcopolymeren erfolgt vorzugsweise durch Polymerisation in Miniemulsion. Dieses Verfahren wurde bereits eingangs beschrieben.

Es kann so verfahren werden, dass zunächst die Ausgangsverbindungen von Polymer I zu Polymer I umgesetzt werden und anschließend die Umsetzung der Ausgangsverbindungen des Polymer II in Gegenwart von Polymer I erfolgt.

13

Die Polyaddition der Komponenten (a) bis (e) zur Herstellung des Polyurethans erfolgt vorzugsweise bei Reaktionstemperaturen von bis zu 180°C bei Normaldruck oder unter Druck, bevorzugt bis zu 100°C unter Normaldruck.

5 Die radikalische Polymerisation der Ausgangsverbindungen zu Polymer II erfolgt ebenfalls vorzugsweise bei Temperaturen bis zu 130°C bei Normaldruck oder unter Druck, insbesondere bei Temperaturen bis zu 100°C unter Normaldruck.

10 In einer bevorzugten Ausführungsform wird eine Miniemulsion aus allen Ausgangsverbindungen der Polymere I und II gebildet und die Umsetzung aller Ausgangsverbindungen zum Blockcopolymerisat in einem Verfahrensschritt durchgeführt.

15 Das erhaltene Blockcopolymerisat hat ein hohes Molgewicht und eine einheitliche Block-Struktur. Vorteilhafte anwendungstechnische Eigenschaften sind insbesondere eine hohe Transparenz und gute mechanische Eigenschaften der erhaltenen Filme.

Insbesondere können aus den Dispersionen schon bei tiefen Temperaturen, z.B. bei Temperaturen kleiner 50°C, insbesondere bei Raumtemperatur (21°C) bei Normaldruck, Filme gebildet werden.

20 Die Dispersionen haben gute anwendungstechnische Eigenschaften, insbesondere eine gute Haftung auf üblichen Substanzen aus Metall, Kunststoff oder Holz.

25 Die Dispersionen eignen sich gut als Bindemittel für Klebstoffe, Dichtungsmassen, Beschichtungsmittel, Lederzurichtung oder Papierbeschichtungen.

Die Dispersionen eignen sich auch gut als Bindemittel für kosmetische Zubereitungen, z.B. Haarspray, Styling-Gel, Nagellack, Make up oder Shampoo.

30 Sie können insbesondere auch als Dispergiermittel für organische oder anorganische Feststoffe oder als Phasenvermittler, insbesondere in Polymerblends eingesetzt werden.

Beispiel 1:

35 6,1 g pTHF 1000 wurden mit 0,4 g Azoinitiator VA085 der Firma WAKO (2,2'-Azobis(N-butanol-2-yl)-2-methylpropionamid), 4 g Styrol, 0,2 g Hexadecan und 1,63 g IPDI gemischt und mit einer Lösung von 2,17 g Steinapol NLS in 27,9 g VE-Wasser schnell verrührt. Dann wurde unter Kühlung mit einem Eisbad 2 min mit einem Branson Sonifier W 450 bei 100% Amplitude und 50% Puls beschallt. Danach wurden 2 Tropfen DBTL zugegeben und 5 h auf 60°C erhitzt. Dann wurde die Temperatur 5 h auf 72°C

14

erhöht, dann nochmals 5 h auf 95°C. Es war kein Styrolgeruch mehr festzustellen. Nach Filtration über 40my wurde der Feststoffgehalt zu 29,2 % bestimmt. Teilchengröße :150 nm

5 Beispiel 2:

6,2 g pTHF 1000 wurden mit 0,358g Azoinitiator VA086 der Firma WAKO (2,2'-Azobis(2-methyl-N-(2-hydroxyethyl)propionamid), 4,1 g Styrol, 0,2 g Hexadecan und 1,65 g IPDI gemischt und mit einer Lösung von 2,19g Steinapol NLS in 28,1 g VE-10 Wasser schnell verrührt. Dann wurde unter Kühlung mit einem Eisbad 2 min mit einem Branson Sonifier W 450 bei 100% Amplitude und 50% Puls beschallt. Danach wurden 2 Tropfen DBTL zugegeben und 5 h auf 60°C erhitzt. Dann wurde die Temperatur 5 h auf 72°C erhöht, dann nochmals 5 h auf 95°C. Es war kein Styrolgeruch mehr festzustellen. Nach Filtration über 40my wurde der Feststoffgehalt zu 27,6 % 15 bestimmt. Teilchengröße : 148 nm.

Patentansprüche

1. Wässrige Dispersion eines Blockcopolymeren aus einem Polyaddukt oder Polykondensat (kurz Polymer I) einerseits und einem durch radikalische Polymerisation erhältlichen Polymeren (kurz Polymer II) andererseits, dadurch gekennzeichnet, dass
 - Polymer I durch Umsetzung seiner Ausgangsverbindungen in Miniemulsion erhältlich ist,
 - eine der Ausgangsverbindungen von Polymer I ein Initiator für die radikalische Polymerisation ist und
 - die Herstellung des Polymeren II in Gegenwart dieses Initiators erfolgt.
2. Wässrige Dispersion gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei Polymer I um ein Polyurethan und bei den entsprechenden Ausgangsverbindungen um Isocyanate und mit Isocyanat reaktiven Verbindungen handelt.
3. Wässrige Dispersion nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Initiator um Azoverbindungen mit mindestens einer Isocyanatgruppe oder einer mit gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe handelt.
4. Wässrige Dispersion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge des Initiators als Ausgangsverbindung für Polymer I 0,1 bis 10 Gew.-Teile auf 100 Gew.-Teile Polymer II beträgt.
5. Wässrige Dispersion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge von Polymer I 5 bis 95 Gew. %, bezogen auf das Blockcopolymerisat beträgt.
6. Wässrige Dispersion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyurethan als Bestandteil des Blockcopolymerisats aufgebaut ist aus
 - a) Polyisocyanaten
 - b) Polyolen, von denen

b₁) 10 bis 100 mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Polyole (b), ein Molekulargewicht von 500 bis 5000 g/mol aufweisen,

16

b₂) 0 bis 90 mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Polyole (b), ein Molekulargewicht von 60 bis 500 g/mol aufweisen,

5 c) von den Monomeren (a) und (b) verschiedene Monomere mit wenigstens einer Isocyanatgruppe oder wenigstens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe, die darüber hinaus wenigstens eine hydrophile Gruppe oder eine potentiell hydrophile Gruppe tragen,

10 d) gegebenenfalls weiteren von den Monomeren (a) bis (c) verschiedenen Verbindungen mit mindestens 2 gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppen, von denen mindestens eine Gruppe eine primäre oder sekundäre Aminogruppe oder eine Mercaptogruppe ist,

15 e) gegebenenfalls von den Monomeren (a) bis (d) verschiedenen einwertigen Verbindungen mit einer reaktiven Gruppe, bei der es sich um eine alkoholische Hydroxylgruppe, eine primäre oder sekundäre Aminogruppe oder eine Isocyanatgruppe handelt.

20 7. Wässrige Dispersion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass Polymer II zu mindestens 40 Gew. % aus sogenannten Hauptmonomeren, ausgewählt aus C1 bis C20 Alkyl(meth)acrylaten, Vinylestern von bis zu 20 C-Atome enthaltenden Carbonsäuren, Vinylaromaten mit bis zu 20 C-Atomen, ethylenisch ungesättigten Nitrilen, Vinylhalogeniden, Vinylthern von 1 bis 10 C Atome enthaltenden Alkoholen, aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit 25 2 bis 8 C Atomen und ein oder zwei Doppelbindungen oder Mischungen dieser Monomeren aufgebaut ist.

30 8. Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Dispersion eines Blockcopolymeren aus einem Polyaddukt oder Polykondensat (kurz Polymer I) einerseits und einem durch radikalische Polymerisation erhältlichen Polymeren (kurz Polymer II) andererseits, dadurch gekennzeichnet, dass

35 - Polymer I durch Umsetzung seiner Ausgangsverbindungen in Miniemulsion erhalten wird,

- eine der Ausgangsverbindungen von Polymer I ein Initiator für die radikalische Polymerisation ist und

- die Herstellung des Polymeren II in Gegenwart dieses Initiators erfolgt.

40 9. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass eine Miniemulsion aus den Ausgangsverbindungen von Polymer I und den Monomeren von Poly-

mer II gebildet wird und die Umsetzung der Ausgangsverbindungen und Monomeren zum Blockcopolymeren in Miniemulsion erfolgt.

10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass
5 die Miniemulsion eine Monomertröpfchengröße von 50 bis 500 nm hat.
11. Verwendung der wässrigen Dispersion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 in
Beschichtungsmitteln, Klebstoffen, Imprägnierungsmitteln oder Dichtungsmas-
sen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/013812

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G18/38 C08G18/48 C08F4/04 C08G18/75 C08F2/22
C08G18/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A, P	DE 102 41 294 A1 (BASF AG; MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT ZUR FOERDERUNG DER WISSENSCHAFTEN E.V) 18 March 2004 (2004-03-18) cited in the application example 1 -----	1-11
A	WO 02/064657 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT ZUR FOERDERUNG DER WI) 22 August 2002 (2002-08-22) cited in the application claim 1 -----	1-11
A	EP 0 522 675 A (DAINIPPON INK AND CHEMICALS, INC) 13 January 1993 (1993-01-13) cited in the application example 1 -----	1-11
		-/-

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

5 April 2005

18/04/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lanz, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/013812

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 03/083004 A (BASF COATINGS AG; RINK, HEINZ-PETER; LOECKEN, WILMA; LICHT, ULRIKE; DE) 9 October 2003 (2003-10-09) example 1 -----	1-11
A	DE 100 18 601 A1 (BASF COATINGS AG) 25 October 2001 (2001-10-25) examples 1-3 -----	1-11
A	DE 198 52 784 A1 (MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT ZUR FOERDERUNG DER WISSENSCHAFTEN E.V) 18 May 2000 (2000-05-18) example 10 -----	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/013812

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)		Publication date
DE 10241294	A1	18-03-2004	AU 2003270126 A1 WO 2004026932 A1		08-04-2004 01-04-2004
WO 02064657	A	22-08-2002	DE 10107494 A1 BR 0207686 A CN 1491243 A WO 02064657 A1 EP 1368397 A1 JP 2004518017 T NO 20033613 A US 2004077777 A1		22-08-2002 23-03-2004 21-04-2004 22-08-2002 10-12-2003 17-06-2004 14-10-2003 22-04-2004
EP 0522675	A	13-01-1993	DE 4123223 A1 DE 59209917 D1 EP 0522675 A1 JP 3293176 B2 JP 5262820 A US 5741845 A US 5612406 A		21-01-1993 27-09-2001 13-01-1993 17-06-2002 12-10-1993 21-04-1998 18-03-1997
WO 03083004	A	09-10-2003	DE 10213970 A1 AU 2003218791 A1 WO 03083004 A1 EP 1487933 A1		23-10-2003 13-10-2003 09-10-2003 22-12-2004
DE 10018601	A1	25-10-2001	AU 4069101 A WO 0179366 A1 EP 1274805 A1 JP 2003531240 T US 2003143414 A1		30-10-2001 25-10-2001 15-01-2003 21-10-2003 31-07-2003
DE 19852784	A1	18-05-2000	AT 238373 T DE 59905233 D1 DK 1135429 T3 WO 0029465 A1 WO 0029451 A1 EP 1135429 A1 ES 2193764 T3 JP 2002530448 T PT 1135429 T US 2002032242 A1		15-05-2003 28-05-2003 11-08-2003 25-05-2000 25-05-2000 26-09-2001 01-11-2003 17-09-2002 30-09-2003 14-03-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/013812

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C08G18/38 C08G18/48 C08F4/04 C08G18/75 C08F2/22
 C08G18/08

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETERecherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 C08G C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A, P	DE 102 41 294 A1 (BASF AG; MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT ZUR FOERDERUNG DER WISSENSCHAFTEN E.V) 18. März 2004 (2004-03-18) in der Anmeldung erwähnt Beispiel 1 -----	1-11
A	WO 02/064657 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT ZUR FOERDERUNG DER WI) 22. August 2002 (2002-08-22) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1 -----	1-11
A	EP 0 522 675 A (DAINIPPON INK AND CHEMICALS, INC) 13. Januar 1993 (1993-01-13) in der Anmeldung erwähnt Beispiel 1 -----	1-11
		-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- ^o Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
 "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
5. April 2005	18/04/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Lanz, S
---	--

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 03/083004 A (BASF COATINGS AG; RINK, HEINZ-PETER; LOECKEN, WILMA; LICHT, ULRIKE; DE) 9. Oktober 2003 (2003-10-09) Beispiel 1 -----	1-11
A	DE 100 18 601 A1 (BASF COATINGS AG) 25. Oktober 2001 (2001-10-25) Beispiele 1-3 -----	1-11
A	DE 198 52 784 A1 (MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT ZUR FOERDERUNG DER WISSENSCHAFTEN E.V.) 18. Mai 2000 (2000-05-18) Beispiel 10 -----	1-11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/013812

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 10241294	A1	18-03-2004	AU 2003270126 A1 WO 2004026932 A1		08-04-2004 01-04-2004
WO 02064657	A	22-08-2002	DE 10107494 A1 BR 0207686 A CN 1491243 A WO 02064657 A1 EP 1368397 A1 JP 2004518017 T NO 20033613 A US 2004077777 A1		22-08-2002 23-03-2004 21-04-2004 22-08-2002 10-12-2003 17-06-2004 14-10-2003 22-04-2004
EP 0522675	A	13-01-1993	DE 4123223 A1 DE 59209917 D1 EP 0522675 A1 JP 3293176 B2 JP 5262820 A US 5741845 A US 5612406 A		21-01-1993 27-09-2001 13-01-1993 17-06-2002 12-10-1993 21-04-1998 18-03-1997
WO 03083004	A	09-10-2003	DE 10213970 A1 AU 2003218791 A1 WO 03083004 A1 EP 1487933 A1		23-10-2003 13-10-2003 09-10-2003 22-12-2004
DE 10018601	A1	25-10-2001	AU 4069101 A WO 0179366 A1 EP 1274805 A1 JP 2003531240 T US 2003143414 A1		30-10-2001 25-10-2001 15-01-2003 21-10-2003 31-07-2003
DE 19852784	A1	18-05-2000	AT 238373 T DE 59905233 D1 DK 1135429 T3 WO 0029465 A1 WO 0029451 A1 EP 1135429 A1 ES 2193764 T3 JP 2002530448 T PT 1135429 T US 2002032242 A1		15-05-2003 28-05-2003 11-08-2003 25-05-2000 25-05-2000 26-09-2001 01-11-2003 17-09-2002 30-09-2003 14-03-2002